

NEW PROCESS FOR THE ALKYLATION OF BENZTHIAZOLE AZO COMPOUNDS**Patent number:** FR2018311**Publication date:** 1970-05-29**Inventor:****Applicant:** TOMS RIVER CHEMICAL CORP**Classification:****- International:** C09B44/00; C09B44/20; C09B44/00; (IPC1-7):
C09B43/00**- european:** C09B44/00B; C09B44/20**Application number:** FR19690031385 19690915**Priority number(s):** US19680760681 19680918**Also published as:**

NL6914104 (A)

GB1276686 (A)

DE1943799 (A1)

CH559763 (A5)

BE738994 (A)

Report a data error here

Abstract not available for FR2018311

Abstract of correspondent: **GB1276686**

1276686 Alkylation of benzthiazole azo compounds TOMS RIVER CHEMICAL CORP 18 Sept 1969 [18 Sept 1968] 46066/69 Heading C4P Benzthiazole-azo compounds of the formula are alkylated by treatment with a dialkyl sulphoester in aqueous medium in the presence of an alkali metal or alkaline earth metal oxide, carbonate, bicarbonate or acetate, by adding the dialkylsulphoester to an aqueous-alkaline dispersion of the dyestuff in an amount of not more than 5 moles of ester per mole of dyestuff. In the formula given above R 1 to R 8 are nonionogenic substituents, including hydrogen; R 9 and R 10 are H, aliphatic, araliphatic, aromatic or alicyclic substituents; and two neighbouring substituents among R 1 to R 10 can also form a ring. The reaction is carried out at a temperature of 5-70 C. and at a pH of from 4-8. Suitable dialkylsulphoesters include dimethyl-, diethyl- or dipropylsulphate, and the alkylating agent is added continuously to the aqueous-alkaline dispersion of the benzthiazole compound. The cationic dyes give blue shades on acrylic fibres and either do not stain on cotton and wool or give slight stains which are in tone with the blue colouring on acrylic fibres. Reference has been directed by the Comptroller to Specification 787,369.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public

de la demande 29 mai 1970.

51 Classification internationale C 09 b 43/00.

21 Numéro d'enregistrement national 69 31385.

22 Date de dépôt 15 septembre 1969, à 16 h 37 mn.

71 Déposant : Société dite : TOMS RIVER CHEMICAL CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8^e).

54 Procédé d'alkylation de composés benzothiazolazoïques.

72 Invention :

30 Priorité conventionnelle :

32 33 31 Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 septembre 1968,
n° 760.681 au nom de Hugo Illy.

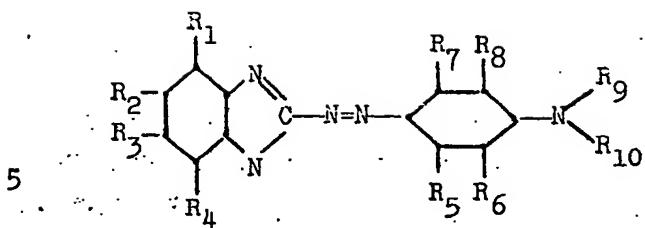
On a fabriqué jusqu'ici les colorants cationiques solubles dans l'eau aptes à teindre les fibres acryliques en faisant réagir les colorants ci-après décrits avec des dialkylsulfates dans un solvant inerte tel que le chlorobenzène, le chloroforme, le benzène, le xylène, l'acétonitrile ou dans un solvant similaire. Ce procédé présente cependant du point de vue technique l'inconvénient que l'utilisation d'un solvant comporte un danger non désiré et pour que le procédé soit économique, nécessite en outre un stade de récupération du solvant. De plus, pour terminer la réaction, la plupart du temps il faut chauffer le solvant jusqu'à son point d'ébullition et il est nécessaire pour la conduite de la réaction que le solvant et les gâteaux de filtre soient exempts d'eau.

L'utilisation de telles températures élevées conduit à la formation d'impuretés goudronneuses ou huileuses et rend nécessaire la purification des gâteaux exempts de solvant par dissolution dans l'eau et traitement de la solution ainsi formée à l'aide d'un adjuvant de filtration tel que le charbon de bois, avant d'isoler le colorant cationique.

L'utilisation de solvant lors de la quaternisation de tels composés comporte encore comme inconvénient que les colorants obtenus donnent sur la laine et le coton une coloration rougeâtre qui n'est pas en harmonie avec la coloration bleue obtenue sur les fibres acryliques. Ceci représente un inconvénient décisif pour la teinture de mélanges de fibres.

Un besoin existait donc d'un procédé économique pouvant être mis en oeuvre techniquement pour la préparation de colorants benzothiazolazofiques quaternisés.

La présente invention a pour objet un nouveau procédé pour la quaternisation de colorants benzothiazolazofiques caractérisé par le fait qu'on fait réagir le colorant avec un dialkylsulfoester dans un milieu aqueux exempt de solvant, en présence d'une substance basique. D'après ce procédé on ajoute en continu le dialkylsulfoester en une quantité totale ne dépassant pas 5 moles par mole de colorant, à une dispersion alcaline aqueuse d'un colorant benzothiazolazofique de formule

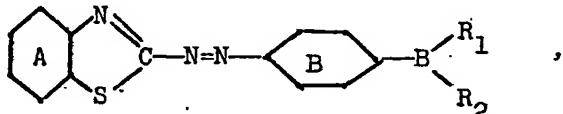


où R₁ à R₈ désignent des substituants non ioniques y compris l'hydrogène, dont au moins un n'est pas de l'hydrogène et les restes R₉ et R₁₀ désignent un atome d'hydrogène ou des substituants aliphatiques, araliphatiques, aromatiques ou alicycliques et deux restes R₁ à R₁₀ voisins peuvent faire partie d'un noyau.

Dans les colorants utilisés selon l'invention, R₃ désigne de préférence un substituant positivant tel qu'un groupement alkyle ou éther, par exemple un groupement méthyle, éthyle, isopropyle, tert.-butyle, tert.-amyle, méthoxy, éthoxy, phénexy ou benzyloxy ou un groupement méthylmercaptop ou phénylmercaptop ou bien un groupement qui forme un noyau avec un substituant voisin tel que par exemple un pont dioixyméthylène, un pont tétraméthylène ou un noyau oxazolique. On obtient en outre des colorants bleu-verdâtre précieux si une paire de substituants voisins R₁ à R₄ forme un noyau benzénique condensé. En outre, un noyau benzénique du reste benzothiazole peut être substitué dans les limites définies par exemple par des atomes d'halogène ou par des groupements nitro, acylamino, alkylsulfonyle, carboxyester, sulfonamide, phényle ou benzyle. Le reste p-phénylène lié au groupement azoïque peut faire partie d'un système de noyaux condensés. La paire que constituent les substituants R₅ et R₆ ou R₇ et R₈ peut former un noyau hydrogéné, isocyclique ou hétérocyclique. On peut ainsi former un reste p-phénylène, un reste naphtalénique, un reste tétrahydronaphthalénique, un reste benzimidazole, benzotriazole ou indazole. Cependant de préférence les restes R₅ à R₈ désignent des atomes d'hydrogène en position para l'un par rapport à l'autre comme dans le cas des colorants p-aminobenzène-azoïques qui sont particulièrement précieux. Dans un groupement préféré de colorants selon l'invention R₅ désigne un substituant usuel dans les colorants azoïques par exemple un groupement alkyle, alcoxy, acylamino ou un atome d'halogène. Mais ce reste peut également désigner un groupement négatif tel que par exemple un groupement alkylsulfonyle ou nitro. Quand R₅ désigne un groupement alkyle ou alcoxy, le groupement amino en position

para peut être primaire sinon il est en général substitué de préférence par un substituant organique, c'est-à-dire il s'agit d'un groupement amino secondaire ou de préférence tertiaire. Les substituants organiques des groupements amino peuvent être aliphatisques, araliphatisques, cycloaliphatisques ou aromatiques, y compris les groupements aliphatisques hétérocycliques tels que le groupement furylméthyle. Les substituants organiques peuvent également en outre être substitués comme par exemple dans les groupements oxyalkyle, fluoroalkyle, cyanoalkyle, alcoxyalkyle, phénoxyalkyle, alkylbenzyle, halogénobenzyle, alcoxybenzyle, alkylphényle ou alcoxyphényle. Les substituants aliphatisques des groupements amino peuvent également former entre eux des noyaux hétérocycliques éventuellement avec l'incorporation d'hétéroatomes ou ils peuvent être reliés aux substituants R_6 et R_8 comme dans les composés de pipéridine-morpholine, 1-, 2-, 3-, 4-tétrahydroquinoléine, lolidine, julolidine ou périmidine. L'un des deux substituants de l'azote est de préférence un reste cyanoéthyle, benzyle, ou phényle. Tandis que les colorants azoïques utilisables selon la présente invention peuvent être substitués par des substituants non ioniques, les groupements qui donnent un acide par dissociation, les groupements qui donnent naissance à des sels tels que par exemple les groupements carboxyliques et sulfoniques ne conviennent pas comme substituants.

Particulièrement précieux sont les colorants benzothiazolazoïques de formule



où les noyaux A et B peuvent être substitués par des substituants tels qu'un halogène par exemple le chlore ou le brome, alkyle inférieur, par exemple méthyle, éthyle, propyle ou butyle, alcoxy inférieur, par exemple méthoxy, éthoxy, propoxy ou butoxy et les restes R_1 et R_2 désignent chacun un alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, propyle, ou butyle, alkyle substitué, alcoxy inférieur tel que méthoxy, éthoxy, propoxy, ou butoxy, aryle tel que benzyle ou naphtyle ou un groupement dicarboxyiminoéthyle ou bien les restes R_1 et R_2 peuvent former avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés un noyau hétérocyclique.

Les composés benzothiazolazoïques pouvant être uti-

BAD ORIGINAL

lisés selon la présente invention sont décrits par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.889.315.

Les composés basiques utilisables selon la présente invention sont, par exemple, des oxydes, des carbonates, des 5 carbonates acides ou des acétates de métaux alcalins ou alcalino terreux. On peut, en particulier utiliser le carbonate acide de sodium, l'oxyde de magnésium, le carbonate de magnésium, le carbonate de calcium, l'acétate de sodium, l'acétate de potassium ou leurs mélanges.

10 Conviennent comme dialkylsulfoesters par exemple le diméthyl-, le diéthyl- ou le dipropylsulfate. On ajoute, selon l'invention, à une solution alcaline aqueuse en continu l'agent d'alkylation en une quantité totale ne dépassant pas 4 moles de dialkylsulfoester par mole de colorant. L'excès 15 d'agent d'alkylation ainsi introduit est par conséquent relativement faible.

On a constaté que pour obtenir des résultats optimaux, il faut que la réaction soit mise en oeuvre dans le domaine de pH compris entre 4 et 8.

20 La concentration du colorant par rapport à l'eau peut être comprise dans un domaine étendu, par exemple entre 1:1,5 et 1:5 environ, de préférence cette concentration n'est pas supérieure à 1:2.

25 On utilise pour la mise en oeuvre du procédé des températures comprises entre 5 et 70°C environ. Les températures préférées sont comprises entre 20 et 40°C environ, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des températures élevées qui exercent une action défavorable telle que par exemple l'hydrolyse.

30 S'il n'est pas possible d'isoler immédiatement le colorant après la réaction, il faut ajuster le pH en dessous de 5,5 pour éviter la scission de l'azote substitué en position para par rapport au groupement azotique. Après avoir ajusté le pH on peut accélérer la dissolution du colorant si on le désire par chauffage.

35 En général, on met en oeuvre le procédé en introduisant le gâteau humide du colorant benzothiazolazoïque dans l'eau. On ajoute ensuite le composé basique puis on ajoute goutte à goutte le dialkylsulfate, par exemple à une température de 20 40 à 40°C. Après la fin de la réaction, on isole le colorant ca-

tionique quaternisé par relargage et filtration. Il n'est pas nécessaire de procéder ni à une neutralisation par exemple avec l'ammoniac ni à une clarification préalable par filtration.

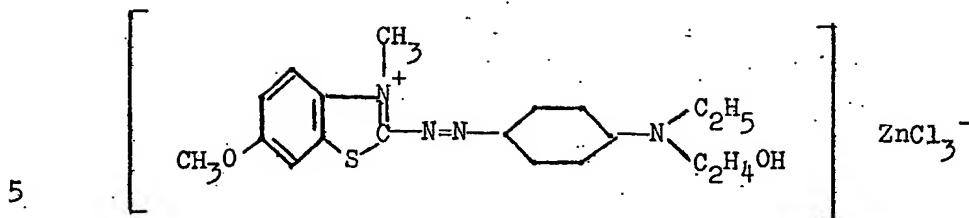
Il est évidemment possible de modifier l'ordre d'addition et on peut, par exemple ajouter d'abord ensemble l'eau et le dialkylsulfoester. Ce procédé a l'avantage qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un solvant et qu'on économise ainsi toutes les opérations reliées à l'utilisation d'un solvant. En outre, le présent procédé est avantageux du point de vue économie car il permet d'obtenir le colorant désiré avec un bon rendement. Un autre avantage est que les colorants préparés d'après le procédé selon l'invention ne forment pas sur la laine ou sur le coton des taches ou ne forment tout au plus que de taches légères qui sont dans le même ton que la coloration bleue des fibres acryliques.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs ci-après dans lesquels, sauf mention contraire, les parties et pourcentages s'entendent en poids et les températures sont exprimées en degrés Celsius.

20 Exemple 1

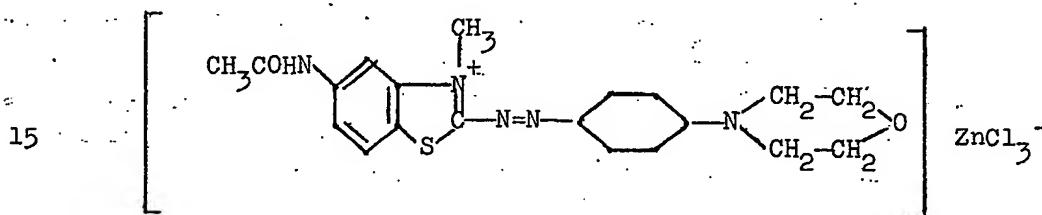
On ajoute à 30 parties d'eau 79 parties de gâteau humide de colorant obtenu par copulation du 2-amino-6-méthoxybenzothiazole diazoté sur le N-éthyl-N-phénylaminoéthanol (correspondant à 35,6 parties de colorant 100%). On agite le mélange réactionnel pendant 2 heures puis on y ajoute 38 parties de carbonate acide de sodium. On ajoute ensuite goutte à goutte 54 parties de diméthylsulfate, à 25-30°C, en l'espace de 4 heures. On laisse ensuite au repos le mélange réactionnel pendant 3 heures à 30°C et ensuite pendant 2 heures à 40°C.

30 On dilue ensuite le mélange réactionnel dans l'eau à 800 parties et on ajuste le pH à 4,5 avec de l'acide sulfurique dilué. On ajoute ensuite au mélange réactionnel dilué une solution de 22,4 parties de chlorure de zinc et de 7 parties de chlorure de sodium ce qui fait précipiter le colorant. Ensuite on filtre et on sèche sous vide à 70°C. On obtient 49 parties de composé de formule



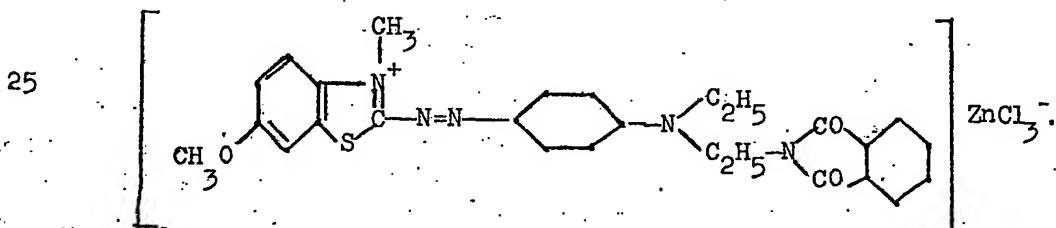
On répète le procédé précédent en utilisant l'équivalent de 40 parties de colorant obtenu par copulation du 2-amino-5-acétylaminobenzothiazole diazoté avec la N-phénylmorpholine.

10 On obtient 50 parties de colorant cationique de formule



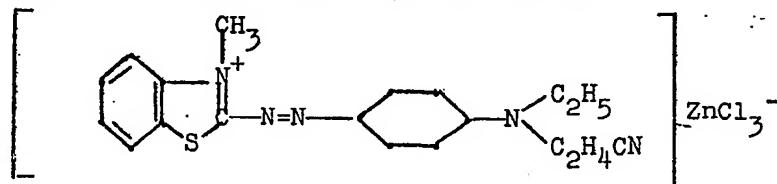
Exemple 2

20 On répète le procédé de l'exemple 1 en utilisant 49 parties de colorant obtenu par copulation du composant diazotable de l'exemple 1 sur la N-β-phtalimidoéthyl-N-éthyl-m-toluidine. On obtient 55 parties de colorant cationique de formule



30 Exemple 3

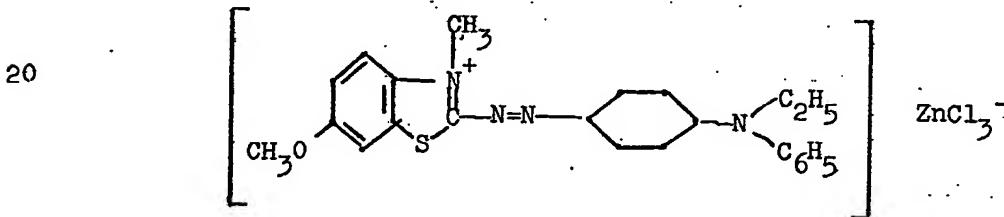
On répète le procédé de l'exemple 1 en utilisant 32,2 parties de colorant obtenu par copulation du 2-amino-benzothiazole diazoté sur la N-cyano-éthyl-éthyl-aniline. On obtient 40 parties de colorant cationique de formule



Exemple 4

On ajoute dans 30 parties d'eau 79 parties de gâteau humide de colorant obtenu par copulation du 2-amino-6-méthoxybenzothiazole diazoté sur le N-éthyl-N-phénylaminoéthanol (correspondant à 35,6 parties de colorant à 100%). On agite pendant 2 heures le mélange réactionnel puis on ajoute goutte à goutte, à 25-30°C, 65 parties de diméthylsulfate, en l'espace de 4 heures. On laisse au repos le mélange réactionnel pendant 3 heures à 30° puis on y ajoute 30 parties d'acétate de sodium et on continue d'agiter le mélange réactionnel à 30-40° pendant 3 heures.

On dilue ensuite le mélange réactionnel avec de l'eau à 800 parties et on ajuste le pH à 4,5 à l'aide d'acide sulfurique dilué. On ajoute au mélange réactionnel dilué une solution de 22,4 parties de chlorure de zinc et de 7 parties de chlorure de sodium ce qui fait précipiter le colorant. On sépare le précipité par filtration et on le sèche sous vide à 70°. On obtient 47 parties de colorant de formule

Exemple 5

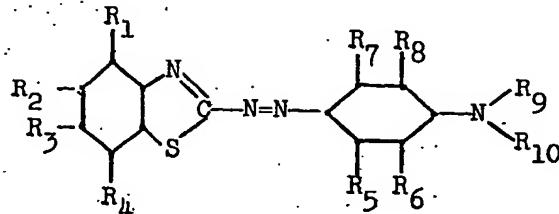
25 On agite et on mélange soigneusement 30 parties d'eau, 4,2 parties d'oxyde de magnésium et 60 parties de diméthylsulfate. On ajoute 80 parties de gâteau de filtre humide de l'exemple 1 à la température ambiante. On élève la température en l'espace de 1 heure à 75°. On isole le colorant par relargage comme indiqué dans l'exemple 1 paragraphe 2. On obtient 47 parties de colorant quaternisé de l'exemple 1.

30

REVENDICATIONS

1 - Procédé d'alkylation de composés benzothiazolazoles de formule

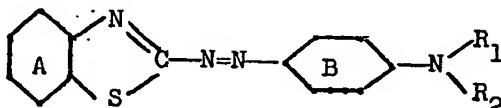
5



10 où les restes R_1 à R_8 désignent des substituants non ioniques y compris l'hydrogène, au moins un des restes n'étant pas de l'hydrogène, les restes R_9 et R_{10} désignent un atome d'hydrogène ou des substituants aliphatiques, araliphatiques, aromatiques ou alicycliques et deux restes voisins R_1 à R_{10} peuvent former un noyau par traitement à l'aide d'un dialkylsulfoester, en milieu aqueux, en présence d'un produit basique, caractérisé par le fait qu'on ajoute en continu le dialkylsulfoester à une dispersion alcaline aqueuse du colorant, en une quantité ne dépassant pas 5 moles de dialkylsulfoester par mole de colorant.

15 20 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise un colorant de formule

25



où les restes R_1 et R_2 désignent un atome d'halogène ou un groupement alkyle, alcoxy inférieur ou aryle, éventuellement substitué ou formant ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés un noyau hétérocyclique et les noyaux A et B peuvent être substitués par un halogène, ou par un groupement alkyle inférieur ou alcoxy inférieur.

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse contient comme composé basique du carbonate acide de sodium, de l'oxyde de magnésium, du carbonate de magnésium, du carbonate de calcium, de l'acétate de sodium, de l'acétate de potassium ou un mélange de ces composés.

4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on met en oeuvre la réaction à un pH compris entre 4 et 8.

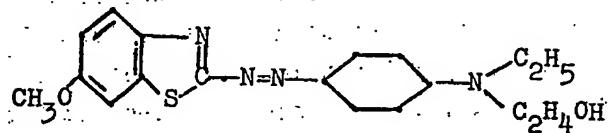
5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on met en oeuvre la réaction à une température comprise entre 5 et 70°C.

6 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé 5 par le fait que le rapport moléculaire entre le dialkylsulfone et le composé benzothiazolazoïque est compris entre 3:1 et 5:1.

7 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme dialkylsulfatoester le diméthylsulfate. 10

8 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on utilise comme colorant benzothiazolazoïque le colorant de formule

15



BAD ORIGINAL

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.